I. Beitrag zur elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure
II. Versuche zur Nachahmung der von J. Tafel erzielten elektrochemischen Reduktionseffekte an Bleikathoden auf rein chemischem Wege

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Israel Stein
aus Riga (Lettland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544316_0075

I. Beitrag zur elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure

II. Versuche zur Nachahmung der von J. Tafel erzielten elektrochemischen Reduktionseffekte an Bleikathoden auf rein chemischem Wege

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Israel Stein

aus Riga (Lettland)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 16. Juni 1931.

Prof. Dr. *W. Matthies*,
Dekan.

Herrn *Israel Stein* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 22. Oktober 1931 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 16. Juni 1931 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta Volumen XII Fasciculus Quartus und Volumen XIV Fasciculus Quintus.

I. Beitrag zur elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure.

C. Mettler[1]) hat vor etwa 20 Jahren gefunden, dass Benzoesäure sich in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zu Benzylalkohol reduzieren lässt. Das Verfahren wurde patentiert[2]), es ist ferner in das bekannte Büchlein von *K. Elbs*, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate[3]) aufgenommen worden. *V. Décans* und *J. Dufour* haben später gezeigt[4]), dass man Benzoesäure auch ohne Alkoholzusatz elektrolytisch reduzieren kann, wenn man in der Wärme arbeitet, wobei wiederum Benzylalkohol als Hauptprodukt entsteht.

Es war darum überraschend, dass bei einer erneuten Untersuchung dieser Reduktion durch *E. Baur* und *Emil Müller*[5]) überhaupt kein Benzylalkohol gefunden wurde, sondern ein hydroaromatisches Produkt, dessen Natur durch eine kürzlich erschienene, ebenfalls aus dem *Baur*-

[1]) B. **38**, 1745, 1748 (1905).
[2]) D. R. P., 177 490 v. 18./11. 1904; Frdl. **8**, 148.
[3]) 2. Aufl., S. 126 (1911).
[4]) Bl. [4] **37**, 1167 (1925).
[5]) Z. El. Ch. **34**, 98 (1928).

schen Laboratorium stammende Publikation von *F. Somló*[1]) als Äthylester der $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoesäure aufgeklärt wurde. Demnach ist also nicht die Carboxylgruppe, sondern der aromatische Kern angepackt worden, unter Aufnahme von allerdings nur 2 Wasserstoffatomen. Mit Vorliebe erfolgt bekanntlich die Kernhydrierung, wenn man die Salze aromatischer Säuren in alkalischer Lösung reduziert.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, nachzuprüfen, ob bei Befolgung der ursprünglichen Vorschrift von *C. Mettler* Benzylalkohol erhalten wird oder nicht, und berichten im folgenden über unsere Versuche.

Elektrochemische Reduktion der Benzoesäure.

20 g Benzoesäure wurden in 70 g Alkohol gelöst, mit 30 g konz. Schwefelsäure versetzt und in eine gründlich gereinigte[2]) Tonzelle als Kathodenraum gebracht. Die Tonzelle war durch einen Kork verschlossen, welcher ein Gasableitungsrohr, ein Thermometer und den die Kathode mit der Stromquelle verbindenden Bleistreifen trug. Durch die mittlere Bohrung ging die Achse eines gasdicht eingesetzten Rührers. Als Kathode diente ein gelochter Bleicylinder, der nach dem Abreiben mit Seesand und nach dem Abwaschen mit heisser Kalkmilch eine Stunde lang in 20-proz. Schwefelsäure mit 0,02 Amp/cm² anodisch oxydiert worden war, um Fremdmetalle aus der Oberfläche herauszulösen. Bekanntlich sind elektrochemische Reduktionsversuche äusserst empfindlich gegen Verunreinigungen der Bleikathoden; es stellte sich auch gleich beim ersten Versuch heraus, dass der geringe Eisengehalt des Kathodenbleis jede Reduktionswirkung lahm legte. Die Kathode wurde darum nach der sogenannten Präparierung frisch verbleit, wobei zur Erzielung eines homogenen Überzugs eine Kaliumplumbitlösung[3]) und eine Stromdichte von 0,004 Amp/cm² benützt wurden. Nach 2½ Stunden war unter lebhaftem Rühren ein gleichmässiger Bleiüberzug entstanden, der nur an den Rändern etwas schwammig war.

Mit dieser Kathode konnte nun die Benzoesäurelösung glatt reduziert werden, mit der Stromdichte 0,1 Amp/cm². Als Anolyt diente 30-proz. Schwefelsäure, als Anode eine präparierte Bleischlange, durch die kaltes Wasser zirkulierte, um die Temperatur des Elektrolyten auf 30° zu halten.

Den gleichen Reduktionseffekt gab ein Apparat mit einer als Rührer dienenden Bleikolben-Kathode, die ihrerseits ebenfalls sorgfältig präpariert und frisch verbleit worden war.

---

[1]) Z. El. Ch. **35**, 264 (1929). In dieser Abhandlung ist in der ersten Spalte ein Druckfehler stehen geblieben, indem die Formel des Äthylesters der $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure $C_{12}H_{16}O_4$ und nicht $C_{22}H_{16}O_4$ lauten muss.

[2]) Durch Auswaschen mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge, dest. Wasser, Schwefelsäure und schliesslich mit Alkohol.

[3]) *L. Glaser*, Z. El. Ch. **7**, 385 (1900); *G. Grube*, Z. El. Ch. **28**, 278 (1922).

Nachdem auf 20 g Benzoesäure[1]) 45—48 Amp.-Stdn. hindurchgesandt worden waren[2]), wurde die Kathodenflüssigkeit in Wasser gegossen, worauf sich ein Öl abschied. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers destilliert. Auf einen geringen Vorlauf (von 80—90° siedend) folgte unter raschem Anstieg des Thermometers die Hauptmenge der Substanz, die zwischen 180 und 220° als ganz schwach gelbes, würzig aromatisch riechendes Öl überging; ein unerheblicher, gelber, etwas dickflüssiger Rest folgte von 250—280° und roch deutlich nach Benzaldehyd. Der dickölige Rückstand im Kolben war gering.

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die einzelnen Versuche:

Tabelle 1.

Kathodische Stromdichte durchweg 0,1 Amp/cm²

Vers.-No.	Kathode	Strommenge Amp.-Std.	Lösung	Fraktion I	Fraktion II
1	Cylinder	48	20 g $C_7H_6O_2$, 70 g C_2H_5OH, 30 g H_2SO_4	180—220° 7 g	250—280° 5 g
2	„	48	„	„ 13 g	„ 1 g
3	„	48	„	„ 12 g	„ 1 g
4	Kolben	45	„	175—210° 11 g	250—270° 1 g
5	„	45	„	190—210° 10 g	250—280° 0,5 g
6	Cylinder	65	30 g $C_7H_6O_2$, 100 g C_2H_5OH, 45 g H_2SO_4	180—220° 24 g	250—280° 1,5 g
7	„	65	„	„ 25 g	„ 1 g

Untersuchung des Hauptproduktes der elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure.

Die zwischen 180° und 220° siedenden Fraktionen von mehreren Versuchen wurden vereinigt und zur Verseifung etwa vorhandener Ester einige Stunden mit 2-n. Kaliumhydroxydlösung unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt, dann wieder mit Äther aufgenommen, getrocknet und von neuem fraktioniert, wobei, abgesehen vom ätherhaltigen Vorlauf bis 80°, folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

1. 160—195°, bewegl. Öl, farblos, würzig aromatisch riechend, ca. 2 g
2. 196—203°, „ „ „ „ „ „ 60 g
3. 204—210°, bewegl. farbloses Öl, etwas unangenehm aromatisch riechend „ 4 g

[1]) Dem Katolyten nach *Mettler* noch weitere 20 g Benzoesäure hinzuzufügen, erwies sich als weniger vorteilhaft, da sich die zweite Säureportion nur mangelhaft löste, und der entstandene Brei unvollkommen reduziert wurde.

[2]) *Elbs* verwendet 40 Amp.-Stdn., *Mettler* schreibt das 2- bis 3-fache der theoretischen Strommenge (17,58 Amp.-Stdn. für 20 g $C_7H_6O_2$) vor.

Ein Rückstand war dann im Kolben nicht mehr vorhanden.

Zur weiteren Untersuchung diente die Hauptfraktion vom Sdp. 196—203° (nicht korr.; Barometerstand 750 mm).

a) das spezifische Gewicht des Öles beträgt 1,041 bei 15° (Benzylalkohol[1]) $D_{15,4} = 1{,}0507$).

b) die Bestimmung des Brechungsindex[2]) ergab $n_D^{24°} = 1{,}5269$ (Benzylalkohol $n_D^{25°} = 1{,}53866$).

c) Elementaranalysen.

0,1722 g Subst. gaben 0,4900 g CO_2 und 0,1174 g H_2O
0,2129 g Subst. gaben 0,6020 g CO_2 und 0,1448 g H_2O
0,1502 g Subst. gaben 0,4284 g CO_2 und 0,1062 g H_2O
0,1600 g Subst. gaben 0,4561 g CO_2 und 0,1140 g H_2O

C_7H_8O Ber. C 77,73 H 7,46%
Gef. „ 77,59; 77,11; 77,78; 77,74 „ 7,63; 7,71; 7,91; 7,97%

d) Natriummetall in einer Mischung des Reduktionsproduktes mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers erzeugte eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, und nach Auflösung der auf Benzylalkohol berechneten Menge durch Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrte die ganze Menge zu einem dicken weissen Brei. Das Verhalten ist charakteristisch für Benzylalkohol[3]).

e) Calciumchlorid löst sich auf, und nach gelindem Erwärmen erstarrt die ganze Mischung. Charakteristisch für Benzylalkohol[4]).

f) Salpetersäure gibt beim Erwärmen starken Geruch nach Benzaldehyd[5]).

g) Chromsäure, in Schwefelsäure gelöst, gibt weisse, in Äther lösliche Flitterchen, die sich in Alkali leicht auflösen und daraus mit Salzsäure wieder gefällt werden; sie sublimieren schon bei 100°, schmelzen bei 122°, und geben sich als Benzoesäure[6]) zu erkennen. 3,08 g Reduktionsprodukt lieferten bei der Oxydation 2,56 g Benzoesäure, entsprechend 76,3% der theoretischen Ausbeute.

h) Die Darstellung von Benzyl-benzoat erzielte *Cannizzaro*[7]) durch Destillation des Benzylalkohols mit Benzoylchlorid. Wir haben die Veresterung ebenfalls nach dieser Methode durchgeführt; viel besser aber gelingt die Benzoylierung nach *Schotten-Baumann*, unter Verwendung von Pyridin[8]). Das erhaltene Benzyl-benzoat siedete bei 314,6° (735 mm) statt 316°. Unter 13 mm Druck siedete der Ester bei 199°.

---

[1]) *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. VI, S. 429; Sdp. 206,5° (korr.) unter 751 mm.

[2]) Wir danken sowohl Herrn Prof. Dr. *A. Hagenbach* als Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* bestens für die Erlaubnis, diese Messungen in ihren Instituten durchführen zu dürfen.

[3]) *C. W. Lowe*, A. **241**, 374 (1887).

[4]) *R. Meyer*, B. **14**, 2395 (1881).

[5]) *Cannizzaro*, A. **88**, 129 (1853).

[6]) *Cannizzaro*, A. **88**, 129 (1853). [7]) A. **90**, 254 (1854).

[8]) *H. Erdmann, P. Huth*, J. pr. [2] **56**, 14 (1897); *A. Einhorn*, A. **301**, 95 (1898).

i) Beim Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid nach *C. A. Bischoff* und *A. v. Hedenstroem*[1]) erhält man aus Benzylalkohol nebeneinander den Phtalsäure-monobenzylester und den Phtalsäure-dibenzylester. Unser Reduktionsprodukt verhielt sich genau so: der als Hauptprodukt erhaltene Phtalsäure-monobenzylester krystallisierte aus Benzin und zeigte den Smp. 101—102°, während die oben genannten Autoren 102—103° angeben[2]).

0,1545 g Subst. gaben 0,3971 g CO_2 und 0,0675 g H_2O
0,1940 g Subst. gaben 0,4990 g CO_2 und 0,0791 g H_2O
$C_{15}H_{12}O_4$ Ber. C 70,29 H 4,72%
Gef. „ 70,09; 70,14 „ 4,89; 4,56%

Auf Grund der angeführten Analysen und Reaktionen glauben wir nicht fehlzugehen mit der Feststellung, dass sich nach *C. Mettler* aus Benzoesäure an Bleikathoden tatsächlich *Benzylalkohol* gewinnen lässt, und zwar in einer Ausbeute von über 80%, wie dies *Elbs* angibt.

Im Hinblick auf die oben zitierte Abhandlung von *F. Somló*, der als Hauptprodukt der Reduktion Dihydrobenzoesäure-ester fand, haben wir die zur Verseifung des Rohproduktes[3]) verwendete Kalilauge mit Salzsäure stark angesäuert, und so die nach der Reduktion vorhandenen Säuren zurückgewonnen. Die Lösung wurde mit Äther extrahiert und die erhaltene bräunliche, zuerst ölige, nach und nach krystallinisch werdende Masse der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die Hauptmenge der so erhaltenen Säure war zweifellos unveränderte Benzoesäure, welche den richtigen Smp. 122° besass. Eine Andeutung der Gegenwart von $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoesäure wurde insofern gefunden, als die erst übergehenden Säureanteile in alkalischer Silber-diamminsalzlösung eine schwache Reduktion hervorriefen. Andere Reaktionen der Dihydrobenzoesäure, z. B. die Bildung des grünen, in Ammoniak grün löslichen Kupfersalzes, liessen sich nicht beobachten.

Versuch einer Erklärung der verschiedenen Reduktionswege bei der Benzoesäure.

Zum Schluss erhebt sich die Frage, warum unter den Bedingungen der Reduktionsversuche von *E. Baur* und *E. Müller* der Kern der Benzoesäure hydriert wird, während die von *C. Mettler* vorgeschriebenen Bedingungen zur Reduktion der Carboxylgruppe ohne Hydrierung im Kern führen.

E. Baur und *E. Müller* haben weniger energisch reduziert: ihre Stromdichte betrug nur 0,01 Amp/cm², während *Mettler* und *Elbs* 0,1 Amp/cm² vorschreiben; die verwendete Lösung war verdünnter,

[1]) B. **35**, 4093 (1902).
[2]) *Walbaum* fand Smp. 106—107°, J. pr. [2] **68**, 242 (1903).
[3]) das fast stets Benzoesäure-äthylester enthält, der durch die Wirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf Benzoesäure entsteht.

20 g Benzoesäure auf 175 g Alkohol + 75 g Schwefelsäure, während *Mettler* und *Elbs* 20 g bezw. 40 g Benzoesäure auf 70 g Alkohol + 30 g Schwefelsäure vorschreiben.

Ist die kathodische Reduktion genügend energisch, so packt sie sofort die Carboxylgruppe an und reduziert diese, unter raschem Durchlaufen der Aldehydstufe, bis zum Alkohol, der indes nicht im Kern hydriert wird. Genügen jedoch Kathodenpotential und Konzentration nicht, so bleibt die Carboxylgruppe unberührt, dafür wird aber nun der Kern hydriert. Dass die Gegenwart der Carboxylgruppe die Hydrierung des Kerns erleichtert, dafür sprechen die bekannten Untersuchungen von *A. v. Baeyer* über die Hydrierung der Phtalsäuren, denen sich die Erfahrungen von *Mettler*[1]) und von *Somló* über elektrolytische Reduktion in der Phtalsäuregruppe unter Verwendung saurer Lösungen anschliessen.

---

[1]) B. **39**, 2935 (1906).

II. Versuche zur Nachahmung der von J. Tafel erzielten elektrochemischen Reduktionseffekte an Bleikathoden auf rein chemischem Wege.

1. Das Problem.

Julius Tafel erhielt bei der Elektrolyse von Lösungen organischer Sauerstoffverbindungen an Bleikathoden mit hoher Stromdichte und hoher Stromkonzentration ausserordentlich weitgehende Reduktionseffekte; so konnte er Acetessigester bis zu Butan[1]) reduzieren. Berühmt geworden ist die Reduktion der Purine zu den Desoxy-purinen[2]) und speziell die bisher rein chemisch nicht durchführbare Reduktion der Harnsäure[3]) zum Puron

In einzelnen Fällen entstanden dabei neben den eigentlichen Reduktionsprodukten durch Beteiligung des Kathodenmetalls metallorganische Verbindungen. Von dieser Reaktionsgattung ist besonders bekannt und berüchtigt die Bildung von Blei-tetraisopropyl und von Blei-diisopropyl bei der elektrolytischen Reduktion des Acetons[4]), denn bei diesem technisch wichtigen Prozess sind die „Bleiöle" wegen ihrer Giftigkeit und wegen der hindernden Bedeckung der Kathoden gefürchtet[5]).

Die elektrochemische Literatur betrachtet die von *Tafel* erzielten Reduktionen als spezifische Leistungen der von ihm verwandten, mit hoher Überspannung arbeitenden Kathoden aus Blei (oder aus Cadmium oder aus Quecksilber). Doch ist eine derartige Auffassung nicht aufrecht zu erhalten. Genau so, wie man die elektrochemischen Oxydationen an den mit Sauerstoffüberspannung arbeitenden Platinanoden rein chemisch nachzuahmen vermag mit Hilfe von Fluorgas[6]),

[1]) B. **42**, 2548 (1909).

[2]) *Th. Baillie* und *J. Tafel*, B. **32**, 75, 3206 (1899); *J. Tafel*, B. **32**, 3194 (1899).

[3]) B. **34**, 258, 1181 (1901).

[4]) *J. Tafel*, B. **44**, 323 (1911); *J. Tafel* und *W. Schepss*, Z. El. Ch. **17**, 972 (1911).

[5]) Eine Abhilfe gegen die Bedeckung der Kathoden wurde von den *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* gefunden, indem die Kathode oben im Gefäss hängt und auf ihrer Unterseite reduziert, D.R.P. 303 303 vom 20. III. 1917 und 310 023 vom 20. X. 1916.

[6]) *Fr. Fichter* und Mitarbeiter, Helv. **3**, 818 (1920); **6**, 640 (1923); **9**, 467, 521, 602, 692, 1093 (1926); **10**, 549, 553, 559, 566 (1927); **12**, 214, 305, 573 (1929); **13**, 99, 378, 713, 1200 (1930); **14**, 862 (1931); Soc. **1928**, 1862.

dessen Potential mit + 2,8 Volt alle anderen Oxydationsmethoden in den Schatten stellt, genau so muss auch die Leistung der Bleikathoden chemisch nachzuahmen sein. Zu diesem Behuf sind *zwei* Vorbedingungen zu erfüllen: einerseits muss der Wasserstoff unter einem genügenden Potential[1]) geliefert werden, andrerseits aber muss dieser Wasserstoff an einer Bleioberfläche zur Wirkung kommen. Denn das Blei übt nach *Bonhoeffer*[2]) eine spezifische Hemmung auf die Rekombination der Wasserstoffatome zu Molekeln aus; bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung tritt diese Hemmung als Überspannung in Erscheinung, aber die durch sie bedingte Steigerung der Reduktionswirkung muss sich auch ohne Elektrolyse an jeder wasserstoffentwickelnden Bleioberfläche einstellen.

Von diesen Überlegungen ausgehend, versuchten wir die Reduktion von Aceton mit Bleinatrium (in saurer Lösung), und richteten dabei unser Augenmerk besonders auf den Nachweis der von *Tafel* gewonnenen Bleialkyle, weil deren Bildung als eine spezifische Leistung der Bleikathode betrachtet werden kann, wobei sich freilich das Blei als Stoff durchaus chemisch beteiligt.

2. *Experimentelle Anordnung.*

Für die Darstellung von Bleinatrium benützten wir entweder reines Blei der *Schering-Kahlbaum A.-G.* „pro analysi", oder das schon von *Tafel* empfohlene raffinierte Harzblei der *Lautenthaler Hütte*[3]). Das Blei kam bei uns mit keinem edleren Metall in Berührung; es wurde in einem Magnesiaschiffchen mit der berechneten Menge von Natriummetall zusammengeschmolzen, in einer Atmosphäre von verdünntem Wasserstoff. Da Magnesiaschiffchen sehr zerbrechlich sind, verwandten wir später Porzellanschiffchen. Solche werden zwar oberflächlich angegriffen und ergeben zunächst ein weniger brauchbares Bleinatrium[4]). Aber wenn man ein Schiffchen mehrere Male verwendet und es sozusagen mit Bleinatrium auswäscht, so unterscheidet sich das darin hergestellte Bleinatrium in seiner Wirksamkeit nicht mehr von dem im Magnesiaschiffchen gewonnenen. Wir arbeiteten mit verschiedenen Legierungen; eine solche mit 10% Natrium entspricht der Formel PbNa, eine solche mit 20% Natrium ungefähr der Formel $PbNa_2$ (ber. 18,19% Na) und eine solche mit 30% Natrium beinahe der Formel $PbNa_4$ (ber. 30,8% Na). Die an

[1]) Dazu genügt im Falle der Reduktion von Kaffein zu Desoxy-kaffein und von Theobromin zu Desoxy-theobromin schon ein guter Zinkstaub und Halogenwasserstoffsäure, *Fr. Fichter* und *Walter Kern*, Helv. **9**, 380 (1926).

[2]) Z. physikal. Ch. **113**, 199 (1924).

[3]) das uns durch die *Preuss. Bergwerks- und Hütten A. G.* in Goslar geliefert wurde.

[4]) Wie wichtig auch bei diesen nicht-elektrochemischen Versuchen die Reinheit des Bleis ist, sieht man sofort, wenn man bei einem Reduktionsversuch etwas Kupfervitriol zugibt; dann entsteht keine Spur mehr von den Blei-isopropylverbindungen.

feuchter Luft rasch verderbenden Legierungen werden unmittelbar vor der Verwendung in der Achatreibschale gepulvert.

Der Apparat zu den Reduktionsversuchen besteht aus einem Kolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler und mit der Eintragvorrichtung für das Bleinatrium; der Kolben steht in einem Wasserbad und wird dort nach Bedarf erwärmt oder abgekühlt. Die zerkleinerte Legierung ist in einem schräg nach oben gerichteten Seitenrohr eines senkrechten Vorstosses, auf dem der Kühler sitzt, untergebracht; in der Achse des gegen unten verjüngten Seitenrohres steckt eine aus Glas gefertigte Schraube oder Schnecke, welche das Lumen bei der Ansatzstelle fast ganz erfüllt, und durch deren Drehung die Legierung in kleinen Anteilen herunterfällt. Das Gaseinleitungsrohr dient zur Aufrechterhaltung einer Wasserstoffatmosphäre, denn bei der grossen Empfindlichkeit, namentlich der ungesättigten Bleialkyle, muss die Luft während des Versuchs ausgeschlossen sein.

Die Temperatur bei den Reduktionen wurde auf 45° eingestellt, das ist nach *G. Renger*[1]) die optimale Temperatur. Als Versuchsdauer wählten wir meist 3 Stunden[2]).

Zum Nachweis der Bildung von Bleialkylen wurde der Kolbeninhalt nach beendeter Einwirkung durch einen Glasfrittentiegel in einen *Claisen*'schen Destillierkolben filtriert, und nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff zunächst bei Atmosphärendruck, hierauf unter vermindertem Druck destilliert. Die im Vakuum oberhalb 90° siedenden[3]) Anteile wurden in einem Kolben mit angeschmolzenem langen Kühlrohr durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure oxydiert. Hierauf wurde der Säureüberschuss in der Schale verjagt, der oft etwas verkohlte Rückstand mit ganz verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Bleiion daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt. Diese etwas rohe Analysenmethode[4]) genügte für unsere orientierenden Versuche vollständig. Es sei noch betont, dass wir uns bemüht haben, jedes Experiment nach beendeter Reduktion so rasch wie möglich bis zu Ende durchzuführen, was bei der grossen Zersetzlichkeit namentlich der ungesättigten Bleialkyle unerlässlich erscheint.

3. Versuche mit Isopropylalkohol und mit Pinakon.

Für die Bildung von Blei-isopropyl-Verbindungen aus Aceton hat das Bleinatrium zwei Aufgaben zu erfüllen:

1. Reduktion des Acetons bis zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs;
2. Verbindung des Kohlenwasserstoffrestes mit dem Blei.

Um ihm einen Teil der Arbeit abzunehmen, liessen wir es auf Isopropylalkohol und auf Pinakon einwirken. Allerdings ist diese Überlegung insofern nicht stichhaltig, als nach *C. Schall* und

[1]) B. **44**, 327 (1911).

[2]) *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, A. P. 1 717 961 vom 17. X. 25; C. **1929**, II. 2101.

[3]) Blei-tetraisopropyl siedet nach *G. Grüttner* und *Erich Krause*, B. **50**, 574 (1917), unter 14 mm bei 120°.0, unter 27 mm bei 133°.8.

[4]) Vgl. *Polis*, B. **20**, 718 (1887); *G. Grüttner* und *E. Krause*, B. **49**, 1130 (1916); *G. Edgar* und *G. Calingaert*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **1**, 221 (1929).

W. Kirst[1]), auf Grund von Versuchen mit Menthon, bei den Elektroreduktionen nur dann Metallalkyle entstehen, wenn man von den Ketonen ausgeht, während die entsprechenden sekundären Alkohole unter denselben Bedingungen weder reduziert noch in Metallalkyle verwandelt werden; aus den Ketonen bilden sich nach *Schall* labile sauerstoffhaltige Radikale, die ihrerseits zur Addition von Metall befähigt sind, und darauf erst von Sauerstoff befreit werden.

a) überschüssiger, über Kalk entwässerter Isopropylalkohol gibt mit 11,5 g 20-proz. Bleinatrium eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, und später bei der Destillation eine schwach gelb gefärbte, höher als Isopropylalkohol siedende Fraktion, die nach der Oxydation einen deutlichen Bleisulfidniederschlag liefert.

b) Isopropylalkohol und Wasser erzeugte mit Bleinatrium weniger oder gar kein Bleisulfid.

c) Isopropylalkohol und soviel Schwefelsäure[2]), dass nach beendeter Reduktion die Lösung schwach alkalisch wurde[3]), ergab nichts.

d) 5 cm^3 einer Lösung von Bromwasserstoffgas in Isopropylalkohol wurden mit 10 cm^3 Isopropylalkohol verdünnt und unter Kühlung mit 11,5 g 20-proz. Bleinatrium reduziert. Nach Aufhören der stürmischen Wasserstoffentwicklung reagierte die Lösung schwach alkalisch; sie wurde 3 Stunden lang auf 45° erwärmt und hierauf wie oben aufgearbeitet. Es entstand beinahe 1 mg Bleisulfid (0,0008 g). Gegen diesen Versuch kann der Einwand erhoben werden, dass hier nicht der Isopropylalkohol als solcher reagierte, sondern dass beim Warmwerden der Lösung von Bromwasserstoff in Isopropylalkohol Isopropylbromid entstand, das seinerseits mit dem Bleinatrium ganz analog reagierte, wie das von den Äthylhalogeniden aus der reichhaltigen Patentliteratur[4]) bekannt ist.

e) 6 g Pinakon wurden durch Zugabe einiger Tropfen von Äther verflüssigt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft mit 11,5 g 20-proz. Bleinatrium zur Reaktion gebracht. Das Ergebnis war eine ähnliche Ausbeute wie im Versuch d).

f) Ebenso positiv verlief ein Versuch, bei dem Pinakon in trockenem Benzol gelöst, dann mit Bromwasserstoffgas gesättigt und schliesslich mit Bleinatrium behandelt wurde. Vielleicht bildet sich hier als Zwischenprodukt das Tetramethyl-äthylendibromid $(CH_3)_2CBr—CBr(CH_3)_2$ von *J. Thiele*[5]).

4. Versuche mit Aceton.

Auch abgesehen von der Hypothese von *Schall* und *Kirst* kann man sich vorstellen, dass bei der Verwendung von Aceton mehr Aus-

[1]) Z. El. Ch. **29**, 543 (1923).

[2]) *J. Tafel* hat stets in saurer Lösung gearbeitet, mit 20-proz. Schwefelsäure.

[3]) Weil die Bleialkyle gegen Alkalien beständiger sind als gegen Säuren.

[4]) Z. B. *Standard Development Comp.*, New York, D. R. P. 428 637 vom 25. III. 1924, C. **1926**, II. 827; *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, A. P. 1 559 405 v. 5. X. 1922, C. **1926**, I. 1713; *General Motors Corporation* reduziert eine Mischung von Äthyljodid, Alkohol und Natriumhydroxyd elektrolytisch an Bleikathoden, A. P. 1 539 297 vom 2. VII. 23, C. **1925**, II. 760.

[5]) B. **27**, 455 (1894).

sicht auf Erfolg besteht, als bei Verwendung von Isopropylalkohol, denn die an der Bleioberfläche entwickelte Reaktionswärme ist im ersteren Fall, bei Aufwendung von 3 Wasserstoffatomen zur Bildung von Isopropyl, sicher grösser als im zweiten Fall, bei Aufwand von nur einem Wasserstoffatom. In der Tat ergaben nun die Versuche mit Aceton viel regelmässigere und viel höhere Ausbeuten an Bleialkylen bzw. an Bleisulfid.

a) 10 cm³ über Calciumchlorid getrocknetes Aceton gaben, in einer Wasserstoffatmosphäre mit Bleinatrium behandelt und wie oben beschrieben aufgearbeitet, Bleisulfidniederschläge von etwa 0,8 mg. Zugabe von Wasser verschlechtert[1]), Sättigung des Acetons mit Bromwasserstoff verbessert die Ausbeute.

b) Alle bisherigen Erfahrungen sprechen dafür, dass die Reduktion am besten, wie die elektrochemische, in saurer Lösung verläuft; deshalb verwandten wir von nun an die von *Tafel* empfohlene Schwefelsäure, in ähnlicher Konzentration. 13 cm³ 25-proz. Schwefelsäure und 6 cm³ Aceton werden mit 20 g 10-proz. Bleinatrium (entsprechend 2 g Natrium[2])) behandelt. Unter diesen Umständen beobachteten wir nun häufig eine vorübergehende Gelbfärbung der Lösung. Beim Einwerfen des Bleinatriums kann man bei scharfem Zusehen an den Körnchen der Legierung braune Tröpfchen wahrnehmen, welche durch den stürmisch entwickelten Wasserstoff emporgewirbelt werden. Diese Färbung ist dem Blei-diisopropyl eigen; um es besser vor Zersetzung zu schützen, gaben wir noch 10 cm³ Äther[3]) hinzu. Es bilden sich dann zwei Flüssigkeitsschichten, die obere ist am Schluss des Versuchs gelb bis braun gefärbt, blasst aber zusehends ab. Bei dieser Versuchsanordnung wurden nun viel höhere Ausbeuten, z. B. 4,6 mg Bleisulfid erreicht. 4,6 mg Bleisulfid entsprechen 7,2 mg Blei-tetraisopropyl; das ist ja freilich noch eine bescheidene Menge. Doch verläuft die Darstellung von Blei-tetraisopropyl auch nach den sonst üblichen Methoden nicht besonders glatt, ein Parallelversuch mit Isopropylbromid und Bleinatrium in Anlehnung an das A. P. 1 717 961[4]) ergab nur 9 mg Bleisulfid.

Zur Vervollständigung sei noch betont, dass wir bei den Versuchen mit Aceton, Bleinatrium und Schwefelsäure bei anderer Aufarbeitung Pinakonhydrat, Smp. 45° statt 46°, als normales Reduktionsprodukt des Acetons isolierten.

---

[1]) Trotz der Beständigkeit von Blei-tetraalkylen gegen Alkali bekamen wir beim Reduzieren in alkalischer Lösung nie auch nur eine Andeutung eines Erfolgs.

[2]) Die Mengen des Natriums und der Schwefelsäure sind so bemessen, dass die Lösung am Schluss alkalisch reagiert.

[3]) Der von *W. N. Ipatiew, G. A. Rasuwajew* und *I. F. Bogdanoff*, B. **63**, 335 (1930), als Stabilisierungsmittel für Bleialkyle empfohlene Petroläther bewährte sich weniger.

[4]) Vom 17. X. 1925, *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*

c) Bei einer mehr systematischen Durcharbeitung der Reaktion zur Ermittlung der besten Bedingungen variierten wir den Prozentgehalt des Bleinatriums von 7,5—30% Na, die Konzentration der Schwefelsäure von 12,8—50%, und das Volumenverhältnis von verdünnter Schwefelsäure und Aceton von 2:1 bis auf 2:4. Es gelang dabei, die Ausbeute bedeutend zu steigern; wir stellen hier in Tab. I einige gut gelungene Versuche zusammen. Die Versuchsdauer wurde kurz gewählt, um dem Zerfall der Blei-isopropyl-Verbindungen vorzubeugen; die Versuche wurden sofort nach dem Aufhören der stürmischen Wasserstoffentwicklung aufgearbeitet.

Tabelle I.

Versuchs-nummer	Bleinatrium g	Schwefelsäure cm^3	Aceton cm^3	Bleisulfid mg
1	2 Na, 18 Pb (10%)	2 H_2SO_4, 24 H_2O	13	30,8
2	„	„	26	28,1
5	„	2 H_2SO_4, 11 H_2O	13	26,7
6	„	„	26	29,4
9	„	2 H_2SO_4, 3,7 H_2O	11,4	28,2
17	2 Na, 8 Pb (20%)	„	5,7	21,5
19	2 Na, 4 Pb (30%)	2 H_2SO_4, 24 H_2O	13	24,4

Eine klare Wegleitung für die günstigsten Mengen- und Konzentrationsverhältnisse liess sich so noch nicht finden. Die Versuche sind infolge der grossen Zersetzlichkeit der ungesättigten gefärbten Bleiisopropyle vielen Zufälligkeiten ausgesetzt und schwer reproduzierbar. Die Verwendung von Blei-Kalium an Stelle von Bleinatrium ergab in einem Versuch (4 g K, 16 g Pb, 2 cm^3 H_2SO_4, 24 cm^3 H_2O, 10,65 cm^3 Aceton) 30,2 mg PbS, also gleichviel wie im Versuch 1, in anderen wieder weniger; eine Verbesserung gegenüber Bleinatrium liess sich nicht sicher feststellen.

Vergleicht man die erhaltene Maximalausbeute von 0,0308 g Bleisulfid entsprechend 0,0488 g Blei-tetraisopropyl[1]) mit der theoretischen, so könnten die angewandten 2 g Natrium nach der Gleichung

$$4\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + Pb + 12\,Na + 8\,H_2O = Pb(C_3H_7)_4 + 12\,NaOH$$

2,75 g Blei-tetraisopropyl liefern, die gefundene Menge beträgt nur 1,7% davon. Allein bei der elektrochemischen Reduktion sind die Ausbeuten auch nicht sehr viel höher. *Tafel* erhielt bei einer Stromstärke von 4 Amp. in der Stunde 0,5—1 g Öl; 4 Ampèrestunden entsprechen 3,43 g Natrium. Unser Versuch 1 würde mit 3,43 g Natrium 0,0836 g Blei-tetraisopropyl liefern, das ist ein Sechstel von 0,5 g, der unteren Grenze der *Tafel*'schen Ausbeute. Man darf nicht vergessen, dass die Bildung der Bleialkyle eine Nebenreaktion ist; die chemische Reduktionsmethode ist ausserdem im Nachteil gegenüber der elektrochemischen, weil bei der Einwirkung des Bleinatriums der Natrium-

[1]) Die Annahme, dass das Hauptprodukt das gesättigte Blei-tetraisopropyl sei, ist willkürlich.

gehalt und damit das Reduktionspotential fortwährend sinkt, während beim elektrochemischen Versuch die Stromdichte von Anfang bis zu Ende aufrecht erhalten wird.

5. Versuche über direkte Reduktion von Aceton mit Blei.

Pyrophores Blei, nach *van Rijn*[1]) durch Erhitzen von Bleitartrat im Wasserstoffstrom bei 290° dargestellt, wurde mit Isopropylalkohol bzw. mit Aceton in Glasröhren eingeschmolzen. Das Blei kam dabei aus der von Wasserstoff durchstrichenen, erkalteten Reduktionsröhre sofort unter den Flüssigkeitsspiegel. Die zugeschmolzene Röhre wurde in ein innen verbleites, verschraubbares Stahlrohr gelegt, das ebenfalls etwas Isopropylalkohol bzw. Aceton enthielt, so dass ausserhalb und innerhalb der Glasröhre derselbe Druck herrschte, und wurde hierauf 3 Stunden lang bis knapp unterhalb der kritischen Temperatur (Isopropylalkohol 234°,6, Aceton 246°) erhitzt. Nach der Aufarbeitung wie oben erhielten wir aus dem Versuch mit Aceton 1,4 mg Bleisulfid, aus dem mit Isopropylalkohol 0,8 mg. Also ist in beiden Fällen die erwartete Bleialkylbildung eingetreten, aber die Ausbeute ist viel schlechter als bei der Reduktion mit Bleinatrium, und die Methode viel umständlicher.

6. Zusammenfassung.

Die Reduktion von Aceton in schwefelsaurer Lösung mit Legierungen von Natrium und reinem Blei liefert, ausser dem normalen Reduktionsprodukt Pinakon, kleine Mengen von flüchtigen organischen, gelb bis braun gefärbten, an der Luft rasch verblassenden, unbeständigen Blei-isopropyl-Verbindungen, ganz analog wie die elektrochemische Reduktion nach *J. Tafel* an Bleikathoden.

---

[1]) Chem. Weekblad **5**, 1 (1908).

Zusammenfassung der Resultate.

I. Beitrag zur elektrochemischen Reduktion der Bensoesäure.

1. Die elektrochemische Reduktion der Benzoesäure nach Mettler wird unter sorgfältiger Beobachtung aller vorgeschriebenen Bedingungen durchgeführt.

2. Das Reduktionsprodukt wird genau untersucht, als Benzylalkohol identifiziert und damit der von Baur und Somló bestrittene Befund Mettlers bestätigt.

3. Eine Möglichkeit der elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure am Kern (nach Baur) wird in der Anwendung geringer Stromdichten angedeutet.

II. Versuche zur Nachahmung der von J. Tafel erzielten elektrochemischen Reduktionseffekte an Bleikathoden auf rein chemischem Wege.

1. Die rein chemische Darstellung von Blei-tetra- bzw. di-isopropyl mit Bleinatrium als Reduktionsmittel wird an Isopropylalkohol allein und an Gemischen von Isopropylalkohol mit Wasser resp. Schwefelsäure oder Bromwasserstoff versucht; es werden kleine Mengen destillierbarer gelber bleihaltiger Öle festgestellt. Die beste Ausbeute liefert Isopropylalkohol im Gemisch mit Bromwasserstoff.

2. Die analogen Versuche mit Pinakon liefern ein ähnliches Ergebnis.

3. Nach diesen Vorversuchen wird die Reduktion von Aceton mit Bleinatrium in Angriff genommen; es gelingt, beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung von der bei Tafel angegebenen Zusammensetzung im Reduktionsprodukt neben grösseren Mengen Pinakon auch einen geringeren Gehalt an gelben destillierbaren bleihaltigen Ölen nachzuweisen.

4. Systematische Versuche erlauben, durch Variation der Zusammensetzung des Bleinatriums sowie der Schwefelsäure ein Optimum in der Ausbeute dieser bleiorganischen Verbindungen zu erreichen, das ca. 1/6 der Tafel'schen beträgt. Hiemit wird experimentell erwiesen, dass Tafels elektrochemische Reduktionen auch hinsichtlich ihrer weitgehendsten Produkte grundsätzlich rein chemisch reproduzierbar sind.

5. Versuche zur Darstellung von Bleitetramethyl aus Methylalkohol resp. Formaldehyd mit Hilfe von Bleinatrium verlaufen negativ.

6. Die direkte Reduktion sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen mit pyrophorem Blei unter Druck liefert beim Isopropylalkohol und Aceton in geringem Ausmass ein positives Ergebnis, beim Methylalkohol ein negatives.

7. Es wird festgestellt, dass die Ausbeute an bleiorganischen Verbindungen im Hauptbeispiel Aceton - Schwefelsäure nicht proportional der angewandten Menge Bleinatrium steigt, sondern hinter ihr zurückbleibt, und eine Erklärung dieser Tatsache versucht.

8. Die Reduktion von Isopropylalkohol resp. Aceton mit Bleinatrium in alkalischer Lösung wird durchgeführt, ohne eine nennenswerte Steigerung der Ausbeute an bleiorganischen Verbindungen zu ergeben.

9. Die Reduktionsversuche mit Bleinatrium werden mit Hilfe von Bleikalium wiederholt und liefern Ausbeuten an bleiorganischen Verbindungen von der Grössenordnung der mit Bleinatrium erhaltenen.

10. Ein Apparat zum Nachweis von Propan bei den durchgeführten Reduktionsversuchen wird mit negativem Ergebnis geprüft.

Curriculum vitae.

Israel Stein, der ich vorliegende Arbeit unter der geschätzten Anleitung des Herrn o. Prof. Dr. Fr. Fichter an der Universität Basel ausführte, bin in Riga am 10. Juni 1906 geboren als Ältester des Kaufmanns Jakob Stein und seiner Gattin Rahel geb. Chait.

Meine Ausbildung begann an der staatlichen Oberrealschule Namens Kaiser Peter I. zu Riga, in deren unterste Klasse ich nach einem Jahr Privatunterricht im Jahre 1913 eintrat. Da diese jedoch bereits 14 Monate darauf wegen Kriegszustandes ins Innere Russlands verlegt werden musste, wurde ich 1914—1917 privat unterwiesen, um dann die Quinta der durch die deutsche Okkupationsmacht in Riga begründeten Oberen Realschule (der nachmaligen ersten deutschen städtischen Mittelschule) zu beziehen. 1924 erwarb ich mir an dieser Anstalt, Abt. naturwissenschaftl. Gymnasium, das Maturitätszeugnis und begann im selben Jahr mein Studium in Chemie, Physik, physikalischer Chemie und Philosophie an der Universität Basel. Hier besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Proff. Dr. Fr. Fichter, H. Rupe, P. Ruggli, A. L. Bernoulli, F. Bürki, A. Hagenbach, H. Mohrmann, P. Buchner, P. Häberlin, K. Joel, H. Barth, H. Bächthold.

Die Vorexamina in anorganischer und physikalischer sowie organischer Chemie absolvierte ich im Jahre 1927 bzw. 1928, worauf die vorgelegten Untersuchungen auf eine Anregung von Herrn Prof. Fichter hin unternommen und mit dem Jahre 1930 abgeschlossen wurden.

Es sei hier die Gelegenheit ergriffen, allen genannten Herren für ihre Mühe, ganz besonders aber meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Fichter für die vielfache freundliche Förderung meinen erkenntlichen Dank auszudrücken.